

Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in einen Elektrolyten getaucht wird und dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyten erfolgt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Qualität der abgeschiedenen Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Beschichtung verbessert.

[0002] Die Abscheidung von Aluminium, Magnesium oder Aluminium/Magnesium-Legierungen auf Werkstoffen, die aus unedlen Metallen bestehen ist ein probates Mittel um diese Werkstoffe vor Korrosion zu schützen. Sie werden dabei gleichzeitig mit einer dekorativen Beschichtung versehen. Die schützende Metallschicht wird hierbei vorwiegend galvanisch auf dem Werkstoff abgeschieden. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn die Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schicht auf dem Werkstoff ohne die Aufbringung von metallischen Zwischenschichten zwischen besagter Metallschicht und dem Werkstoff erfolgt. Falls Zwischenschichten zwischen dem Werkstoff und der Oberflächenschicht aus Aluminium, Magnesium oder Aluminium/Magnesium-Legierung aufgebracht sind, besteht die Gefahr der Kontaktkorrosion bedingt durch die aufgebrachte Zwischenschicht. Zusätzlich können thermische Probleme bedingt durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Oberflächenschicht und der Zwischenschicht auftreten.

[0003] Zu den Elektrolyten, die sich im Stand der Technik bewährt haben, gehören Schmelzflusselektrolyte, wie Elektrolyte, die Aluminiumhalogenide oder Aluminiumalkylkomplexe enthalten. Allen diesen Elektrolytsystemen ist gemeinsam, dass der Werkstoff vor der Beschichtung an seiner Oberfläche gereinigt werden muss. So stellt sich vor allem bei Werkstoffen, die aus unedlen Metallen

bestehen welche eine Oxidschicht bilden, das Problem, dass diese Oxidschicht vor der Beschichtung vollständig entfernt werden muss. Falls die Oberfläche der Werkstoffe nicht vollständig gereinigt ist, führen auf der Oberfläche anhaftende Verunreinigungen oder Reste der Oxidschicht des Metalls, aus dem der Werkstoff besteht, zu einer Beeinträchtigung der Haftung der nachfolgend elektrolytisch auf-
5 gebrachten Metallschicht. Weiterhin ist es möglich, dass an den Stellen, an denen Verunreinigungen auf der Oberfläche vorhanden sind, gar keine Metallschicht aufgebracht wird, da die Verunreinigungen in der Regel nicht elektrisch leitend sind und somit eine elektrolytische Abscheidung an dieser Stelle verhindert wird.
10 Dies führt dann zwangsläufig zu Korrosionsproblemen des fertig beschichteten Werkstoffs an der Stelle, an der die Metallschicht nicht vollständig aufgebracht wurde.

[0004] DE-C3-22 60 191 beschreibt ein Verfahren zur Vorbereitung von Werkstoffen aus elektrisch leitfähigen Materialien. Hierbei wird der letzte zur
15 Formgebung der Werkstoffe dienende Verfahrensschritt, bei dem eine neue blanke Oberfläche auf dem Werkstoff entsteht, unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einem geeigneten Inertgas oder Inertflüssigkeitsmedium durchgeführt. Nachteilig stellt sich bei diesem Verfahren heraus, dass insbesondere bei der Verwendung von Inertflüssigkeitsmedium, welches die Oberfläche des
20 Werkstoffes bedeckt und somit in den Beschichtungselektrolyten verbraucht werden kann, dieses nachfolgend den Elektrolyten verunreinigt oder hydrolysiert. Bei der Verwendung von Inertgasmedien zeigt sich bei der großtechnischen Anwendung das Problem, dass eine absolut sauerstofffreie Inertgasatmosphäre praktisch nicht zu realisieren ist. Spuren von Sauerstoff, die in der Inertgasatmosphäre
25 vorhanden sind, oxidieren sofort die blanke Metalloberfläche des Werkstoffes und führen so zu den bereits beschriebenen Qualitätseinbußen der nachfolgend galvanisch aufgetragenen Metallschicht. Wenn, wie in DE-C3-22 60 191 beschrieben, die blanke Oberfläche durch ein mechanisches Verfahren, wie z. B. Fräsen, Spanen, Sägen oder Bohren, oder durch starkes Verformen des Werkstoffes mit
30 z. B. Walzen oder durch Drahtziehen, Extrudieren oder anderen Verfahren durchgeführt wird, bedingen diese Verfahren eine Zunahme der Fertigungstoleranz des

fertigen Werkstoffes. Dies macht Werkstoffe, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, nicht geeignet für Anwendungen, bei denen eine hohe Qualitäts- und Fertigungskonstanz notwendig ist.

[0005] In der DE-AS-12 12 213 wird die Vorbehandlung eines Werkstoffes in einer Schutzgasatmosphäre beschrieben. Alternativ kann die Oxidschicht an der Oberfläche des Werkstoffes dadurch entfernt werden, dass der Werkstoff vor Abscheidung der Aluminiumschicht im Elektrolyten, der aus Natriumfluorid und Aluminiumtriethyl hergestellt wird, anodisch geschaltet wird. Anschließend findet eine Umpolung des Stromes statt, sowie eine Abscheidung von Aluminium auf dem Werkstoff. Nachteilig stellt sich heraus, dass der Elektrolyt nur zur Abscheidung von Aluminium auf Werkstoffen verwendet werden kann. Die Abscheidung von Magnesium oder Aluminium/Magnesium-Schichten ist nicht möglich, da durch die Anwesenheit von Halogenidionen in dem Elektrolyten bei der anodischen Polung unmittelbar unlösliche Magnesiumhalogenid-Verbindungen entstehen würden, die eine Abscheidung von Magnesium oder Aluminium/Magnesium auf dem Werkstoff verhindern. Die entstehenden Magnesiumhalogenide würden sofort den Stromfluss im Elektrolyten durch Blockierung der Elektroden unterbinden.

[0006] DE-AS-21 22 610 beschreibt ein Verfahren zur anodischen Vorbehandlung von Leichtmetallen für die galvanische Abscheidung von Aluminium. Die Reinigung der Bauteile erfolgt durch Behandlung der Leichtmetallwerkstoffe in einem Schmelzelektrolyten, wobei die Stoffe anodisch belastet werden. Die so gereinigten Leichtmetallwerkstoffe werden elektrolytfeucht, also noch mit dem Schmelzelektrolyten belastet, in eine Aluminierzelle eingesenkt. Hierbei ist nicht auszuschließen, dass noch Luftsaauerstoff an den vorbehandelten Werkstoff gelangt und diesen an der Oberfläche wieder oxidiert. Weiterhin findet eine Verunreinigung des Aluminierelektrolyten durch den Oberflächenbehandlungselektrolyten, der ein Schmelzelektrolyt ist, statt. Nur dann, wenn der Werkstoff aus Beryllium oder Aluminium besteht, ist es möglich, dass der Werkstoff in dem Schmelzelektrolyten, der zur Oberflächenbehandlung durch anodische Oxidation des Werkstoffes dient, auch zur galvanischen Abscheidung von Aluminium auf dem

Beryllium- oder Aluminiumwerkstoff benutzt wird. Der in DE-AS- 21 22 610 beschriebene Schmelzelektrolyt ist nur geeignet Beryllium- oder Aluminiumwerkstoffe vorzubehandeln, um diese nachfolgend in demselben Schmelzelektrolyten mit Aluminium zu beschichten. Der Schmelzelektrolyt ist nicht geeignet um Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf anderen Werkstoffen galvanisch aufzubringen.

[0007] DE-A1-198 55 666 beschreibt einen Elektrolyten, der zur Abscheidung von Aluminium/Magnesium-Legierungsschichten geeignet ist. Der offenbarte aluminium-organische Elektrolyt enthält $K[AlEt_4]$ oder $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$, sowie $Na[AlEt_4]$, sowie Trialkylaluminium. Der Elektrolyt kann als toluolische Lösung vorliegen. Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium/Magnesium-Legierungsschichten aus dem beschriebenen Elektrolyten wird unter Verwendung einer löslichen Aluminium- und einer ebenfalls löslichen Magnesiumanode oder unter Verwendung einer Anode aus Aluminium/Magnesium-Legierung durchgeführt. Bei dem beschriebenen Verfahren wird durch eine Vorelektrolyse die Elektrolytzusammensetzung so eingestellt, dass die abgeschiedene Schicht das gewünschte Aluminium/Magnesium-Verhältnis aufweist. Alternativ kann auch $Mg[AlEt_4]_2$ zum Elektrolyten zugegeben werden. DE-A1-198 55 666 lehrt somit, dass das Verhältnis von Aluminium und Magnesium in der abgeschiedenen Aluminium/Magnesium-Schicht sehr stark von dem Konzentrationsverhältnis von Magnesium und Aluminium in dem Elektrolyten abhängt. Wie bei allen Verfahren des Standes der Technik ist eine große Sorgfalt bei der Vorbehandlung der zu beschichtenden Werkstoffe notwendig, da Verunreinigungen der Werkstoffoberfläche durch Oxidation oder durch andere Einflüsse zu einer verminderten Qualität der galvanisch abgeschiedenen Metallschicht führen.

[0008] Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren bereitzustellen, bei dem Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf Werkstoffen aufgebracht werden können, wobei die Qualität der Metallbeschichtung durch eine verbesserte Vorbehandlung des Werkstoffes erhöht wird. So soll insbesondere ein Verfahren zur Verfügung ge-

stellt werden, bei dem die zu beschichtenden Werkstoffe zuverlässig und kostengünstig von anhaftenden Oxidschichten oder anderen Verunreinigungen befreit werden, wobei nach der Vorbehandlung der Werkstoffe eine erneute Verunreinigung oder Oxidation der Werkstoffe verhindert werden soll.

5 **[0009]** Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium gelöst, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in den Elektrolyten getaucht wird, dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyten erfolgt, wobei das Elektrolytbad aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel $M[(R^1)_3Al-(H-Al(R^2)_2)_n-R^3]$ (I) und $Al(R^4)_3$ (II) als Elektrolyt enthält und n gleich 0 oder 1 ist, M gleich Natrium oder Kalium ist und R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sein können, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe ist und als Lösungsmittel für den Elektrolyten ein halogenfreies, aprotisches Lösungsmittel verwendet wird. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich den Werkstoff in dem Bad, in dem später die elektrolytische Beschichtung stattfindet, vorzubehandeln. Überraschenderweise werden Verunreinigungen, die dem nicht vorbehandelten Werkstoff anhaften, sowie vorhandene Oxidschichten auf dem Werkstoff abgelöst. Die Verunreinigungen, die somit in das Elektrolytbad eingebracht werden behindern überraschenderweise die Abscheidung von Magnesium, Aluminium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium auf dem Werkstoff nicht. Unlösliche Verunreinigungen können mittels geeigneter Filtrationssysteme kontinuierlich aus dem Elektrolytbad entfernt werden.

25 **[0010]** Es ist daher nicht mehr notwendig, die Werkstoffe nach der Vorbehandlung aus dem Vorbehandlungsbad in das Elektrolytbad zu überführen. Dieser Schritt, der immer die Gefahr einer erneuten Verunreinigung der Oberfläche des Werkstoffes birgt, kann so vermieden werden.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Elektrolyt als ein Gemisch aus den Komplexen $K[AlEt_4]$,

Na[AlEt₄] und AlEt₃ eingesetzt. Das molare Verhältnis der Komplexe zu AlEt₃ beträgt 1 : 0,5 bis 1 : 3, wobei das Verhältnis von 1 : 2 bevorzugt ist.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform werden 0 bis 25 Mol-%, vorzugsweise 5 bis 20 Mol-% Na[AlEt₄], bezogen auf das Gemisch aus den Komplexen K[AlEt₄] und Na[AlEt₄] eingesetzt.

[0013] Vorzugsweise kann als Elektrolyt ein Gemisch aus 0,8 Mol K[AlEt₄], 0,2 Mol Na[AlEt₄], 2,0 Mol AlEt₃ in 3,3 Mol Toluol eingesetzt werden.

[0014] Alternativ kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Elektrolyt ein Gemisch aus Na[Et₃Al-H-AlEt₃] und Na[AlEt₄] und AlEt₃ eingesetzt werden. Vorzugsweise ist das molare Verhältnis von Na[Et₃Al-H-AlEt₃] zu Na[AlEt₄] 4 : 1 bis 1 : 1, wobei ein Verhältnis von 2 : 1 bevorzugt ist. Weiterhin ist bevorzugt, dass das molare Verhältnis von Na[AlEt₄] zu AlEt₃ 1 : 2 ist.

[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Elektrolyt ein Gemisch aus 1 Mol Na[Et₃Al-H-AlEt₃], 0,5 Mol Na[AlEt₄] und 1 Mol AlEt₃ in 3 Mol Toluol eingesetzt.

[0016] Die elektrolytische Beschichtung von Werkstoffen mit Magnesium, Aluminium oder Aluminium/Magnesium-Legierungen wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 105°C durchgeführt. Bevorzugt ist eine Temperatur des Galvanisierungsbadess von 91 bis 100°C.

[0017] Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium-, Magnesium-, oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf den Werkstoffen wird unter Verwendung einer löslichen Aluminium- und einer ebenfalls löslichen Magnesiumanode oder unter Verwendung einer Anode aus einer Aluminium/Magnesium-Legierung durchgeführt. Es ist allerdings auch möglich, nur eine Aluminium- oder eine Magnesiumanode zu verwenden.

[0018] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die anodische Schaltung des Werkstoffes zur Vorbehandlung für eine Zeitdauer von 1 bis 20 min, wobei 5 bis 15 min bevorzugt sind, durchgeführt werden.

[0019] Die für die Vorbehandlung notwendige anodische Belastung der Werkstoffe wird mit einer Stromdichte von 0,2 bis 2 A/dm², vorzugsweise 0,5 bis 1,5 A/dm² durchgeführt.

[0020] Als Werkstoff kann jeder Werkstoff verwendet werden, der zum galvanischen Abscheiden geeignet ist. Es ist bevorzugt, dass der Werkstoff aus einem Metall und/oder aus einer Metalllegierung besteht und/oder ein metallisierter, elektrolytbeständiger Werkstoff ist, der im Elektrolyt durch anodische Schaltung aufgelöst werden kann. Die zu beschichtenden Materialien sind vorzugsweise Ge-
stellwaren, Schüttgutwaren oder Endlosprodukte wie Draht, Vierkantbleche, Schrauben oder Muttern.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass Verunreinigungen oder Oxidschichten, die auf den Werkstoffen anhaften, sicher entfernt werden. Hierbei tritt überraschenderweise keine nachteilige Veränderung der Elektrolytzusammensetzung auf, die eine hochqualitative Abscheidung von Aluminium-, Magnesium- oder Aluminium/Magnesium-Schichten auf den Werkstoffen unterbinden würde. Weiterhin sind die galvanisch aufgetragenen Metallschichten fest anhaftend und homogen auf dem Werkstoff aufgebracht, da nach der Reinigung eine erneute Verunreinigung des Werkstoffes unterbunden wird. Neben den genannten Qualitätsvorteilen wird durch die genannten Verfahrensschritte zusätzlich eine Kostenoptimierung des Beschichtens von Formteilen mit Metallschichten erreicht.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Magnesium, Aluminium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium wird an den folgenden Beispielen erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele

Beispiel 1

- 5 **[0023]** Phase a) Ein Stanzteil aus einer AlMg₃-Legierung wurde zuerst 2 Minuten alkalisch gebeizt in einer Lösung von 100 g/l NaOH bei einer Temperatur von 60° C. Nach anschließendem Spülen in Wasser wurde das Teil in 10 % Salpetersäure dekapiert, anschließend gespült in destilliertem Wasser und getrocknet.
- 10 **[0024]** Phase b) Das trockene Teil wurde in einer mit Argon bzw. Stickstoff geflutete Beschichtungszelle eingebracht und nach einer Vorspülung in Toluol sofort im Beschichtungselektrolyt eingebracht. Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus den Komplexen K[AlEt₄], K[AlEt₄] und AlEt₃ eingesetzt gelöst in Toluol. Als Gegenelektrode diente eine AlMg₂₅-Legierungsplatte. Das zu beschichtende Pro-
- 15 dukt wurde zuerst anodisch gepolt und bei einer Stromdichte von 1 A/dm² 5 Minuten lang behandelt bei einer Elektrolytentemperatur von 95 C. Anschließend wurde umgepolt ohne das Teil aus dem Elektrolyten zu entfernen und sofort 45 Minuten lang bei einer Stromdichte von 1,5 A/dm² beschichtet. Es wurde eine AlMg-Legierungsschicht von ca. 14 µm Dicke abgeschieden.
- 20 **[0025]** Die Haftfestigkeit der Schicht wurde mittels Gitterschnitttest und Hitzeschocktest (1 h bei 220° C und Abschrecken in kaltem Wasser) geprüft. Es zeigte sich, dass eine ausgezeichnete Haftung der abgeschiedenen Schicht auf dem Grundmaterial vorhanden war. Es konnten keine Ablösungen oder Blasen festgestellt werden.
- 25 **Vergleichsbeispiel 1**
- [0026]** Ein als Vergleichsprobe behandeltes Teil wurde wie in Beispiel 1 vorbehandelt und beschichtet, jedoch ohne anodischer Polung vorab. Die Schicht

konnte beim Gitterschnitttest als Folie abgezogen werden. Beim Hitzeschocktest zeigte die Schicht Blasen.

Beispiel 2

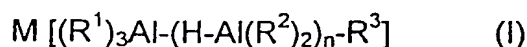
[0027] Ein Magnesiumdruckgussteil aus einer AZ-91-Legierung wurde mit
5 Korund (Körnung 0-50 μm) bei 2 bar Druck gestrahlt. Das Teil wurde danach sofort in die Inertgasatmosphäre der Beschichtungszelle eingebracht, in Toluol vorgespült und im Elektrolytbad eingetaucht wie in Beispiel 1 beschrieben. Zuerst wurde das zu beschichtende Produkt 10 Minuten lang bei einer Stromdichte von 1 A/dm^2 anodisch geschaltet. Dabei wurde an der Produktoberfläche eine Schicht
10 von ca. 2 μm abgetragen. Danach wurde umgepolt und das Teil 1 Stunde bei 1,5 A/dm^2 kathodisch geschaltet. Es wurde eine AlMg-Schicht mit 23-25% Mg-Anteil und einer Schichtstärke von ca. 18 μm abgeschieden.

[0028] Anschließende Haftfestigkeitstests zeigten sowohl beim Gitterschnitttest als auch beim Wärmeschocktest keine Schichtablösungen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von Werkstoffen mit Aluminium, Magnesium oder Legierungen von Aluminium und Magnesium, wobei der Werkstoff zur Vorbehandlung in einen Elektrolyt getaucht wird und dort anodisch geschaltet wird und unmittelbar danach die elektrolytische Beschichtung in demselben Elektrolyt erfolgt, wobei das Elektrolytbad aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II)

10



- als Elektrolyt enthält, n gleich 0 oder 1 ist, M gleich Natrium oder Kalium ist und R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder verschieden sein können, wobei R^1, R^2, R^3, R^4 eine C_1 bis C_4 Alkylgruppe sind und als Lösungsmittel für den Elektrolyt ein halogenfreies, aprotisches Lösungsmittel eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt ein Gemisch aus den Komplexen $K[AlEt_4]$, $Na[AlEt_4]$ und $AlEt_3$ eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Komplexe zu $AlEt_3$ 1:0,5 bis 1:3, vorzugsweise 1:2 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass 0 bis 25 mol-%, vorzugsweise 5 bis 20 mol-% $Na[AlEt_4]$ bezogen auf das Gemisch aus den Komplexen $K[AlEt_4]$ und $Na[AlEt_4]$ eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt ein Gemisch aus 0,8 mol $K[AlEt_4]$, 0,2 mol $Na[AlEt_4]$ 2,0 mol $AlEt_3$ in 3,3 mol Toluol eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt ein Gemisch aus $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$ und $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ und AlEt_3 eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das molare
5 Verhältnis von $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$ zu $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ 4:1 bis 1:1, vorzugsweise 2:1 ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ zu AlEt_3 1:2 ist.
- 10 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Elektrolyt ein Gemisch aus 1 mol $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$, 0,5 mol $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ und 1 mol AlEt_3 in 3 mol Toluol eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch ge-
15 kennzeichnet, dass die elektrolytische Beschichtung bei Temperaturen von 80 bis 105°C, vorzugsweise 91 bis 100°C erfolgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung für eine Zeitdauer von 1 bis 20 min, vor-
20 zugsweise 5 bis 15 min durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung bei einer anodischen Belastung der Werk-
stoffe mit einer Stromdichte von 0,2 bis 2 A/dm², vorzugsweise 0,5 bis 1,5 A/dm²,
25 durchgeführt wird.

THIS PAGE BLANK (05/20/00)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25D5/42 C25D3/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 55 666 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 8 June 2000 (2000-06-08) cited in the application page 2, line 65 -page 3, line 11,19-21,43-47 the whole document	1-10
Y	DE 21 22 610 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 23 November 1972 (1972-11-23) cited in the application	1-10
A	example 8 page 3, line 86 -page 4, line 52 page 4, line 69-73 page 4, line 89 -page 5, line 2 claims 1,3,21-31	11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2003

Date of mailing of the international search report

02/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07632

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 12 12 213 B (ALUMINIUM WALZWERKE SINGEN) 10 March 1966 (1966-03-10) cited in the application column 1, line 26-49 column 2, line 47-52 -----	1, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07632

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19855666	A	08-06-2000	DE 19855666 A1	08-06-2000
			AT 220129 T	15-07-2002
			CA 2352800 A1	08-06-2000
			DE 59901980 D1	08-08-2002
			WO 0032847 A2	08-06-2000
			EP 1141447 A2	10-10-2001
			JP 2002531698 T	24-09-2002
DE 2122610	A	23-11-1972	DE 2122610 A1	23-11-1972
			AT 314927 B	25-04-1974
			BE 783082 A1	01-09-1972
			CH 576006 A5	31-05-1976
			FR 2137582 A5	29-12-1972
			GB 1365009 A	29-08-1974
			IT 955228 B	29-09-1973
			JP 56032398 B	27-07-1981
			LU 65300 A1	23-08-1972
			NL 7205056 A	09-11-1972
			SE 400317 B	20-03-1978
			US 3969195 A	13-07-1976
			US 4101386 A	18-07-1978
			US 4148204 A	10-04-1979
			ZA 7202607 A	31-01-1973
DE 1212213	B	10-03-1966	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPIC)

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 03/07632

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25D5/42 C25D3/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25D

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 55 666 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 8. Juni 2000 (2000-06-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 65 -Seite 3, Zeile 11,19-21,43-47 das ganze Dokument	1-10
Y	DE 21 22 610 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 23. November 1972 (1972-11-23) in der Anmeldung erwähnt	1-10
A	Beispiel 8 Seite 3, Zeile 86 -Seite 4, Zeile 52 Seite 4, Zeile 69-73 Seite 4, Zeile 89 -Seite 5, Zeile 2 Ansprüche 1,3,21-31 --- -/-	11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zech, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen
PCT/EP 03/07632

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 12 12 213 B (ALUMINIUM WALZWERKE SINGEN) 10. März 1966 (1966-03-10) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 26-49 Spalte 2, Zeile 47-52 -----</p>	1,11

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/07632

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19855666 A	08-06-2000	DE 19855666 A1	08-06-2000
		AT 220129 T	15-07-2002
		CA 2352800 A1	08-06-2000
		DE 59901980 D1	08-08-2002
		WO 0032847 A2	08-06-2000
		EP 1141447 A2	10-10-2001
		JP 2002531698 T	24-09-2002
DE 2122610 A	23-11-1972	DE 2122610 A1	23-11-1972
		AT 314927 B	25-04-1974
		BE 783082 A1	01-09-1972
		CH 576006 A5	31-05-1976
		FR 2137582 A5	29-12-1972
		GB 1365009 A	29-08-1974
		IT 955228 B	29-09-1973
		JP 56032398 B	27-07-1981
		LU 65300 A1	23-08-1972
		NL 7205056 A	09-11-1972
		SE 400317 B	20-03-1978
		US 3969195 A	13-07-1976
		US 4101386 A	18-07-1978
		US 4148204 A	10-04-1979
		ZA 7202607 A	31-01-1973
DE 1212213 B	10-03-1966	KEINE	

THIS PAGE BLANK (US 10)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

